



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 21.12.73 (P. 167526)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 20.11.76

Opis patentowy opublikowano: 15.07.1978

MKP C07d 5/16

Int. Cl.² C07D 307/38
C07D 307/42

Twórca wynalazku: Grzegorz Gryniewicz

Uprawniony z patentu: Polska Akademia Nauk Instytut Chemii Orga-
nicznej, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania 1-(2-furylo)-2-nitrobutandiolu-1,3 lub jego pochodnej eterowej

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania 1-(2-furylo)-2-nitrobutandiolu-1,3 lub jego pochodnej eterowej o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza atom wodoru lub grupę tetrahydropiranylową.

Związki otrzymywane sposobem według wynalazku są związkami nowymi i stanowią półprodukt do syntezy ośmiowęglowych cukrów zawierających funkcję azotową.

Sposobem według wynalazku związek o wzorze 1, w którym R ma wyżej podane znaczenie, otrzymuje się na drodze reakcji związku o wzorze 2, w którym R ma wyżej podane znaczenie z furfurałem, w obecności zasady organicznej zwłaszcza trójetiloaminy.

Reakcja przebiega z zadowalającą wydajnością już w temperaturze pokojowej. Tak więc w przypadku stosowania jako substratu o wzorze 2 1-nitropropanolu-2, otrzymuje się 1-(2-furylo)-2-nitrobutandiol-1,3, natomiast wychodząc z 1-nitro-2-tetrahydropiranyloksypropanu uzyskuje się 1-(2-furylo)-2-nitro-3-tetrahydropiranyloksybutanol-1. Oczywiście jest, że tę pochodną eterową można przeprowadzić w znany sposób w diol, na drodze alkoholizy w obecności rozcieńczonego kwasu, najkorzystniej p-toluenosulfonowego.

Przykład I. Do 1,9 g eteru tetrahydropiranylowego 1-nitropropanolu-2 dodano 0,2 g trójetiloaminy i mieszając 1,0 g furfuralu, po czym pozostawiono na noc w temperaturze pokojowej. Na-

2

stępnie dodano 0,12 ml lodowatego kwasu octowego i całość mieszaniny reakcyjnej naniesiono na kolumnę chromatograficzną z 60 g żelu krzemionkowego, przygotowaną w układzie ligroina — octan etylu 4:1. Frakcje o $R_F = 0,2-0,3$ (ligroina — octan etylu 4:1) połączono i odparowano otrzymując 1,5 g 1-(2-furylo)-2-nitro-3-tetrahydropiranyloksybutanolu-1 (wydajność 52,6%), który wykazywał następujące charakterystyczne własności spektralne:

IR_(film) 3450 cm^{-1} (—OH); 1560 i 1350 cm^{-1} (—NO₂)
3100 i 990 cm^{-1} (furan)

15	MRJ(δ) 1,10—1,45 multiplet 1,50—1,80 szeroki singlet	} 11 protonów —CH ₃ tetrahydropiran
	3,60 szeroki	
20	singlet	1 proton CH
	6,45 dublet	2 protony furan
	7,45 multiplet	1 proton furan

25 1,42 g 1-(2-furylo)-2-nitro-3-tetrahydropiranyloksybutanolu-1 rozpuszczono w 10 ml metanolu, dodano kryształek kwasu p-toluenosulfonowego i ogrzewano 20 minut pod chłodnicą zwrotną. Po odparowaniu rozpuszczalnika pozostało 0,96 g 1-(2-furylo)-2-nitrobutandiolu-1,3 (wydajność 91,5%).

IR_(film) 3450 cm⁻¹ (OH); 1560 i 1370 cm⁻¹ (NO₂);
MRJ 1,10—1,35 3 dublety 3 protony —CH₃

4,42	multiplet	1 proton	} =CH(OH); =CH(NO ₂) CH(OH)CH ₃
4,72—5,05	multiplet	1 proton	
5,20—5,50	multiplet	1 proton	
6,40	dublet	2 protony	furan
7,43	multiplet	1 proton	furan

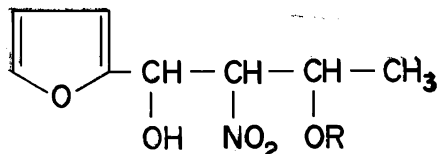
Przykład II. Do mieszaniny 1-nitropropanolu-2 (1,05 g, 10 mmoli) i furfuralu (0,96 g, 10 mmoli) dodano bezwodnej trójetyloaminy (0,3 g, 3 mmole) i pozostawiono w temperaturze pokojowej na 4 godziny. Następnie zobojętniono przez dodanie kwasu octowego lodowatego (0,18 g, 3 mmole) i naniesiono na kolumnę chromatograficzną przygotowaną z 60 g silikażelu. Eluowano mieszaninę benzen — eter 4:1 i po połączeniu frakcji mających w chromatografii cienkowarstwowej R_f = 0,3—0,4 (silikażel, benzen — eter 1:1) oraz odparowaniu rozpuszczalników w temperaturze nie przekraczającej 30° otrzymano 0,7 g (35% wydajności) 1-(2-furylo)-2-nitrobutandiolu-1,3 (mieszanina diastereoizomerów) w postaci żółtawego oleju, łatwo ulegającego rozkładowi z utworzeniem produktów odwodnienia.

Podczerwień: 3450 (OH); 1370 (NO₂); 890 cm⁻¹ (furan). Protonowy rezonans magnetyczny: (δ) 7,43 (m, 1H, -furan); 6,40 (d, 2H, -furan); 5,20—5,50 (m, 1H, =CH—NO₂); 4,72—5,05 (m, 1H, CH(OH)CH₃); 4,42 (m, 1H, =CH—OH); 1,10—1,35 (3×d, 3H, CH₃).

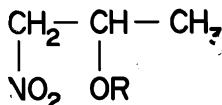
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania 1-(2-furylo)-2-nitrobutandiolu-1,3 lub jego pochodnej eterowej o wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru lub grupę tetrahydropiranylową, **znamienny tym**, że związek o wzorze 2, w którym R ma wyżej podane znaczenie poddaje się reakcji z furfurałem w obecności zasady organicznej, zwłaszcza trójetyloaminy.

2. Sposób wytwarzania 1-(2-furylo)-2-nitrobutandiolu-1,3 o wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru, **znamienny tym**, że związek o wzorze 2, w którym R oznacza grupę tetrahydropiranylową poddaje się reakcji z furfurałem w obecności zasady organicznej, zwłaszcza trójetyloaminy, po czym otrzymaną pochodną eterową przeprowadza się w diol na drodze alkoholizy w obecności rozcieńczonego kwasu.



Wzór 1



Wzór 2